

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 7 3 4 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 1 7 3 4 0]

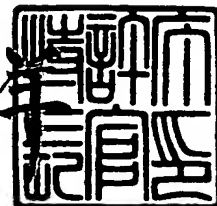
出 願 人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 5 年 2 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 0 2 3 0

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02-068

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/18

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1

 【氏名】 大野 信吾

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1

 【氏名】 小林 太一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1

 【氏名】 杉村 孝之

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1

 【氏名】 吉川 雅人

【特許出願人】

 【識別番号】 000005278

 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

 【識別番号】 100100354

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 江藤 聡明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 119438

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明電極の形成方法、透明電極基板、金属酸化物半導体膜の形成方法、有機色素増感型金属酸化物半導体電極及びこの半導体電極を有する太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板の表面に、導電性金属酸化物微粒子がバインダに分散されてなる塗布液を塗布し、乾燥して導電性金属酸化物含有塗布膜を形成し、その後該導電性金属酸化物含有塗布膜からバインダを除去することにより塗布型透明電極膜を形成し、次いで該塗布型透明電極膜の上に導電性金属酸化物を気相成膜することにより気相型透明電極膜を形成することにより積層型透明電極を設けることを特徴とする透明電極の形成方法。

【請求項 2】 基板の表面に導電性金属酸化物を気相成膜することにより気相型透明電極膜を形成し、次いで該気相型透明電極膜上に、導電性金属酸化物微粒子がバインダに分散されてなる塗布液を塗布し、乾燥して導電性金属酸化物含有塗布膜を形成し、その後該導電性金属酸化物含有塗布膜からバインダを除去して塗布型透明電極膜を形成することにより積層型透明電極を設けることを特徴とする透明電極の形成方法。

【請求項 3】 バインダの除去が、プラズマ処理により行われる請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】 プラズマ処理が、高周波プラズマ、マイクロ波プラズマ又はこれらのハイブリッド型を用いて行われる請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 プラズマ処理が、酸素、フッ素及び塩素から選択される少なくとも 1 種のガスの存在下に行われる請求項 3 又は 4 に記載の方法。

【請求項 6】 バインダの除去が、紫外線照射処理により行われる請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 7】 紫外線照射処理に用いる紫外線の波長が、1 ～ 4 0 0 n m の範囲にある請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 紫外線照射処理が、オゾン、酸素、フッ素原子含有化合物及び塩素原子含有化合物から選択される少なくとも 1 種のガスの存在下に行われる

請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】 導電性金属酸化物が、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 SnO_2 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 CdSnO_4 から選択される少なくとも 1 種である請求項 1～8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】 塗布型透明電極膜が、実質的に導電性金属酸化物のみからなる膜である請求項 1～9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】 導電性金属酸化物微粒子の一次粒径が、 $0.001\sim 5\mu\text{m}$ の範囲にある請求項 1～10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】 バインダが、ポリアルキレングリコールである請求項 1～11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】 気相型透明電極膜を形成するための気相成膜法が、物理蒸着法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD 法またはプラズマ CVD 法である請求項 1～12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】 気相型透明電極膜が、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 SnO_2 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 CdSnO_4 から選択される少なくとも 1 種からなる膜である請求項 1～13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】 気相型透明電極膜の膜厚が、 $0.1\sim 100\text{nm}$ の範囲にある請求項 1～14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】 塗布型透明電極膜の膜厚が、 $10\sim 500\text{nm}$ の範囲にある請求項 1～15 のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】 請求項 1～15 のいずれかに記載の方法に従い、基板表面に透明電極膜が形成されてなる透明電極基板。

【請求項 18】 請求項 16 に記載の透明電極基板の透明電極上に、気相成膜法により金属酸化物半導体膜を形成する工程を含む金属酸化物半導体膜の形成方法。

【請求項 19】 気相成膜の方法が、物理蒸着法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD 法またはプラズマ CVD 法である請求項 17 に記載の方法。

【請求項 2 0】 金属酸化物半導体膜が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タンゲステン又は酸化インジウム、或いはこれらの金属酸化物に他の金属若しくは他の金属酸化物をドーピングを気相成膜した膜である請求項 1 7 又は 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 1】 金属酸化物半導体膜が、酸化チタンの膜である請求項 1 7 ～ 1 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 2】 金属酸化物半導体膜が、アナタース型酸化チタンの膜である請求項 1 7 ～ 2 0 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 3】 請求項 1 7 ～ 2 1 のいずれかに記載の方法により得られた表面に透明電極を有する基板、その透明電極上に形成された金属酸化物半導体膜、及びその半導体膜表面に吸着した有機色素とを含む有機色素増感型金属酸化物半導体電極。

【請求項 2 4】 請求項 2 2 に記載の有機色素増感型金属酸化物半導体電極と、この電極に対向して設けられた対電極とからなり、さらに両電極間にレッドクス電解質が注入されてなる有機色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機色素増感型太陽電池、この製造に有利に使用される有機色素増感型金属酸化物半導体電極及びその形成方法並びにこの半導体電極の製造に有利に使用される透明電極基板及びその形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、省エネルギー、資源の有効利用や環境汚染の防止等の面から、太陽光を直接電気エネルギーに変換する太陽電池が注目され、開発が進められている。

【0 0 0 3】

太陽電池は、光電変換材料として、結晶性シリコン、アモルファスシリコンを用いたものが主流である。しかしながら、このような結晶性シリコン等を形成するには多大なエネルギーを要し、従ってシリコンの利用は、太陽光を利用する省

エネルギー電池である太陽電池の本来の目的とは相反するものとなっている。また多大なエネルギーを使用する結果として、光電変換材料としてシリコンを用いる太陽電池は高価なものとならざるを得ない。

【0 0 0 4】

光電変換材料は、電極間の電気化学反応を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する材料である。例えば、光電変換材料に光を照射すると、一方の電極側で電子が発生し、対電極に移動する。対電極に移動した電子は、電解質中をイオンとして移動して一方の電極にもどる。すなわち、光電変換材料は光エネルギーを電気エネルギーとして連続して取り出せる材料であり、このため太陽電池に利用される。

【0 0 0 5】

光電変換材料として、シリコンを用いず、有機色素で増感された酸化物半導体を用いた太陽電池が知られている。Nature, 268 (1976), 402頁に、酸化亜鉛粉末を圧縮成形し、1 3 0 0℃で1時間焼結して形成した焼結体ディスク表面に有機色素としてローズベンガルを吸着させた金属酸化物半導体電極を用いた太陽電池が提案されている。この太陽電池の電流／電圧曲線は、0. 2 Vの起電圧時の電流値は約2 5 μ A程度と非常に低く、その実用化は殆ど不可能と考えられるものであった。しかしながら、前記シリコンを用いる太陽電池とは異なり、使用される酸化物半導体及び有機色素はいずれも大量生産されており、且つ比較的安価なものであることから、材料の点からみると、この太陽電池は非常に有利であることは明らかである。

【0 0 0 6】

光電変換材料として、前記のように有機色素で増感された酸化物半導体を用いた太陽電池としては、前記のもの以外に、たとえば、特開平1-2 2 0 3 8 0号公報に記載の金属酸化物半導体の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有するもの、また、特表平5-5 0 4 0 2 3号に記載の、金属イオンでドーブした酸化チタン半導体層の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有するものが知られている。

【0 0 0 7】

上記太陽電池では実用性のある電流／電圧曲線が得られない。電流／電圧曲線が実用性レベルに達した分光増感色素層を有する太陽電池として、特開平 1 0 - 9 2 4 7 7 号公報に、酸化物半導体微粒子集合体の焼成物からなる酸化物半導体膜を用いた太陽電池が開示されている。このような半導体膜は、酸化物半導体微粉末のスラリーを透明電極上に塗布し、乾燥させ、その後 5 0 0 ℃、1 時間程度で焼成させることにより形成している。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

上記特開平 1 0 - 9 2 4 7 7 号公報の太陽電池では、いわゆるゾルゲル法により、酸化物半導体微粒子集合体の焼成物の酸化物半導体膜を形成している。このような形成方法は、塗布後、高温で長時間の加熱が必要なため、基材、透明電極にも耐熱性が要求される。このような焼成物の酸化物半導体は、比較的表面積が大きく、このため色素吸着量も高く、光のエネルギー変換効率の大きくなり、実用性のある電流／電圧曲線が得られる。しかしながら、長時間の高温加熱処理が必要なため、耐熱性が充分でない I T O 等の通常の透明電極の使用が困難である。従って、高熱処理の必要のない、表面積の大きい酸化物半導体膜、即ち光のエネルギー変換効率の高い有機色素増感型金属酸化物半導体電極が求められていると共に、さらにより一層表面積の大きい酸化物半導体膜を有する有機色素増感型金属酸化物半導体電極が求められている。

【 0 0 0 9 】

従って、かかる点に鑑みなされた本発明の目的は、色素吸着性の向上した金属酸化物半導体膜を得ることができる金属酸化物半導体膜の形成に好適な表面積が大きく且つ低抵抗の透明電極基板及びその形成方法を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

また本発明の目的は、色素吸着性の向上した金属酸化物半導体膜を低温で簡易に得ることができる金属酸化物半導体膜の形成方法、この方法により有利に得られる光のエネルギー変換効率の高い有機色素増感型金属酸化物半導体電極及びこれを有する有機色素増感太陽電池を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

従来の太陽電池及び上記公報に記載の太陽電池においては、透明電極の形成を気相成膜法により行われていたため、表面が平滑であり、この表面に表面積の大きい酸化物半導体膜を形成しようとしても限界があることに本発明者等は注目した。即ち、本発明者等は、透明電極の表面を粗面化することにより、透明電極表面の表面積を増加させ、これに基づいて光のエネルギー変換効率を向上させるべく検討を行い、本発明に到達したものである。

【0012】

本発明は、基板の表面に、導電性金属酸化物微粒子がバインダに分散されてなる塗布液を塗布し、乾燥して導電性金属酸化物含有塗布膜を形成し、その後該導電性金属酸化物含有塗布膜からバインダを除去することにより塗布型透明電極膜を形成し、次いで該塗布型透明電極膜の上に更に導電性金属酸化物を気相成膜することにより気相型透明電極膜を形成することにより積層型透明電極を設けることを特徴とする透明電極の形成方法（1）にある。

【0013】

また、本発明は、基板の表面に導電性金属酸化物を気相成膜することにより気相型透明電極膜を形成し、次いで導電性金属酸化物微粒子がバインダに分散されてなる塗布液を塗布し、乾燥して導電性金属酸化物含有塗布膜を形成し、その後該導電性金属酸化物含有塗布膜からバインダを除去して透明電極膜を形成することにより積層型透明電極を設けることを特徴とする透明電極の形成方法（2）にある。

【0014】

上記発明（1）及び（2）において、いずれも気相成膜法と塗布法による2層の透明電極膜を有するものであり、その形成順序が反対である点で異なっている。共に、導電性金属酸化物含有塗布膜からバインダを除去することにより得られる表面積の大きい塗布型透明電極膜を有効に利用し、従来にない光のエネルギー変換効率の高い有機色素増感型金属酸化物半導体電極及び有機色素増感太陽電池を得ることを可能にしている。

【0015】

バインダの除去は、プラズマ処理又は紫外線照射処理により行われることが好ましい。低温下での処理が可能となる。プラズマ処理は、高周波プラズマ、マイクロ波プラズマ又はこれらのハイブリッド型を用いて行われることが好ましい。低温下でのバインダ除去が高速で行うことができる。またプラズマ処理が、酸素、フッ素及び塩素から選択される少なくとも1種のガスの存在下に行われることが好ましい。バインダの分解を促進する。

【0016】

紫外線照射処理に用いる紫外線の波長は1～400 nmの範囲にあることが好ましい。迅速な処理が可能となる。また紫外線照射処理が、オゾン、酸素、フッ素原子含有化合物及び塩素原子含有化合物から選択される少なくとも1種のガスの存在下に行われることが好ましい。バインダの分解を促進する。

【0017】

塗布に用いられる導電性金属酸化物（微粒子）が、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ （ITO）、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 SnO_2 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 CdSnO_4 から選択される少なくとも1種である。高い導電性が得られる。バインダは、一般に有機ポリマー等の有機化合物（特にポリアルキレングリコール）である。

【0018】

気相型透明電極膜を形成するための気相成膜法が、物理蒸着法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法またはプラズマCVD法であることが好ましい。気相型透明電極膜が、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ （ITO）、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 SnO_2 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 CdSnO_4 から選択される少なくとも1種からなる膜であることが好ましい。

【0019】

気相型透明電極膜の膜厚は、0.1～100 nmの範囲にあることが好ましく、塗布型透明電極膜の膜厚が、10～500 nmの範囲にあることが好ましい。これにより大きな表面積を確保できる。

【0020】

本発明は、上記透明電極膜の形成方法に従い、基板表面に透明電極膜が形成さ

れてなる透明電極基板にもある。

【0021】

また、本発明は、上記透明電極膜基板の透明電極上に、気相成膜法により金属酸化物半導体膜を形成する工程を含む金属酸化物半導体膜の形成方法にもある。

【0022】

気相成膜法が、物理蒸着法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法またはプラズマCVD法であることが好ましい。

【0023】

金属酸化物が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タングステン又は酸化インジウム、或いはこれらの金属酸化物に他の金属若しくは他の金属酸化物をドーピングしたものであることが好ましい。金属酸化物が、酸化チタン、特にアナタース型酸化チタンであることが好ましい（光のエネルギー変換効率の観点から）。金属酸化物半導体膜の膜厚が、10nm以上であることが好ましい（光のエネルギー変換効率の観点から）。

【0024】

さらに本発明は、上記の方法により得られた表面に透明電極を有する基板、その透明電極上に形成された金属酸化物半導体膜、及びその半導体膜表面に吸着した有機色素を含む有機色素増感型金属酸化物半導体電極にもある。

【0025】

さらにまた本発明は、上記の有機色素増感型金属酸化物半導体電極と、この電極に対向して設けられた対電極とからなり、さらに両電極間にレドクス電解質が注入されてなる有機色素増感型太陽電池にもある。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下図面を参照して、本発明の透明電極の形成方法を説明する。

【0027】

図1に本発明の透明電極の形成方法（1）を説明するための概略図の一例を示す。透明基板11の表面に、バインダ12中に分散した導電性金属酸化物微粒子13の層が形成され、この層からバインダ12が除去されて導電性金属酸化物微

粒子 1 3 からなる塗布型透明電極膜が設けられ、次いでその表面に気相成膜法により導電性金属酸化物の気相型透明電極膜 1 4 が形成される。

【 0 0 2 8 】

塗布型透明電極膜は、バインダ中に分散した導電性金属酸化物微粒子の層からバインダが除去されるため、そのバインダ部分が空洞となり、導電性金属酸化物微粒子 1 3 同士が結合した層となることから、塗布型透明電極膜は表面積の大きな粗表面を有することとなる。この無数の空隙を有する塗布型透明電極膜の上に気相型透明電極膜 1 4 が気相成膜法により形成されるが、この時気相成膜法による膜は、塗布型透明電極膜 1 2 の表面の露出部分だけでなく、空洞内部まで入り込んで、無数の空隙部分を保持しながら塗布型透明電極膜 1 2 の露出部分全てをほぼ覆ってしまう。このため、バインダ除去により、寸断された膜部分があっても接合されるため、透明電極全体（即ち積層型透明電極膜）に電流は流れる。従って、抵抗値が低く且つ表面積の大きな透明電極が得られる。このため、この透明電極の粗表面上に設けられる金属酸化物半導体膜も当然大きな表面積を有することから、その半導体膜表面に大量の有機色素が吸着する。従って、このような有機色素増感型金属酸化物半導体電極を用いた有機色素増感型太陽電池は高い光エネルギー変換率を示す。

【 0 0 2 9 】

図 2 に本発明の透明電極の形成方法（2）を説明するための概略図の一例を示す。透明基板 2 1 の表面に気相成膜法により導電性金属酸化物の気相型透明電極膜 2 4 を形成し、さらにその透明電極膜 2 4 の表面に導電性金属酸化物微粒子 2 3 がバインダ 2 2 に分散されてなる塗布液を塗布し、乾燥して導電性金属酸化物含有塗布膜を形成し、次いでこの導電性金属酸化物含有塗布膜からバインダを除去することにより導電性金属酸化物微粒子 2 3 から成る塗布型透明電極膜を形成する。

【 0 0 3 0 】

透明基板に直接設けられた気相型透明電極膜 2 4 は、従来の透明電極であり、その表面は一般に平滑である。一方、この上に設けられた塗布型透明電極膜は、バインダ中に分散した導電性金属酸化物微粒子の層からバインダが除去されるた

め、その部分が空洞となり、導電性金属酸化物微粒子 23 同士が結合した層が形成され、この層は表面積の大きな粗表面を有することとなる。このため、この粗表面上に設けられる金属酸化物半導体膜も大きな表面積を有することから、その半導体膜表面に大量の有機色素が吸着する。従って、このような有機色素増感型金属酸化物半導体電極を用いた有機色素増感型太陽電池は高い光エネルギー変換率を示す。

【0031】

上記方法（1）及び（2）のいずれにおいても、透明電極は比較的低温で形成することができるので、透明電極としてITO等の低抵抗で耐熱性の低い材料も使用することができる。

【0032】

上記方法において、塗布膜のバインダ12、22（一般に、ポリマー、界面活性剤等の有機物）の除去は、一般にプラズマ処理又は紫外線照射処理により行われる。プラズマ中の陽イオン、陰イオン、ラジカルと反応し、分解され除去される。プラズマは、プラズマ発生装置中に導入した反応ガスに電場をかけ、ガス分子を高速電子と衝突させて電離させることにより発生する。一般に酸素、フッ素及び塩素等の反応ガスの存在下に行われ、これらのイオン、ラジカルがバインダ等と反応し、これらが分解する。このような反応は、比較的低温で行われるので、透明電極、基板の材料が耐熱性に優れていないものでも用いることができる（例えば、基板としてプラスチック基板、電極としてITO等）。

【0033】

上記プラズマ処理は、高周波プラズマ、マイクロ波プラズマ又はこれらのハイブリッド型を用いて行うことが好ましい。また減圧下でプラズマを行う方がイオン化率が上昇し、イオンの方向性が異方性となり均一なバインダ等の除去が可能となる。しかしながら、高周波放電（13.56MHz、2.45GHz）で、圧力が低下すると電子とガス分子との衝突回数が低下するので、プラズマ密度を向上させるために静電的或いは誘導的な磁場を印加する方法が採られている（例えば、マグネトロン放電、ECR放電、ヘリコン波放電、誘導結合放電等）。本発明でもこのような磁場を印加した高周波プラズマ、マイクロ波プラズマが好ま

しい。

【0 0 3 4】

例えば、図 3 に示す E C R プラズマ発生装置を用いて、基板上の塗布膜のバインダ等の除去が行われる。エッチングチャンバ 3 7 の下部に塗布膜を有する基板 3 0 が載置され、その下から排気されている。上部から反応ガス 3 2 が導入され上部中央からマイクロ波 3 3 が導入される。プラズマチャンバ 3 4 で、電磁コイル 3 1 による磁界の中で反応ガスにマイクロ波 3 3 が導入されプラズマが発生、そのプラズマ流 3 5 が基板に衝突する。これにより塗布膜中のバインダ等が分解、除去される。

【0 0 3 5】

上記プラズマ処理では、圧力を 10^{-3} Torr 以下、特に 10^{-3} Torr ~ 10^{-4} Torr とすることが好ましい。

【0 0 3 6】

或いは、塗布膜のバインダの除去は紫外線照射処理によっても行うことができる。この場合、紫外線の照射により、バインダが低分子物質（有機酸、二酸化炭素等）まで分解され、除去される。このように低分子物質まで分解するには、紫外線としては短波長の紫外線が好ましく、一般に $1 \sim 400$ nm、好ましくは $1 \sim 300$ nm、特に好ましくは $1 \sim 200$ nm の範囲の光である。これにより低温下でのバインダ除去が高速で行うことができる。

【0 0 3 7】

上記バインダ（有機物）の分解のメカニズムとしては、(1) バインダに紫外線が照射されると、バインダがその紫外線を吸収して、直接バインダを構成する分子の結合が切断される、(2) 紫外線のエネルギーにより雰囲気ガスが分解されてラジカルが発生し、このラジカルによりバインダが分解される（この場合 O、F、Cl 等を含むガスが有効）を挙げることができる。

【0 0 3 8】

例えば、上記(2)の例として、 185 nm 等の短波長の光を照射すると、非常に酸化力の強いラジカル（例えば、 $\text{OH}\cdot$ ）が発生し、これによりバインダが分解される。この際、酸化力の強いラジカルを発生させるために、一般に酸素、フ

ッ素原子含有化合物 (CF_4 等) 及び塩素原子含有化合物等の反応ガスの存在下に行われ、これらから発生したラジカルがバインダ等と反応し、分解する。このような反応は、比較的低温で行われるので、透明電極、基板の材料が耐熱性に優れていないものでも用いることができる (例えば、基板としてプラスチック基板、電極としてITO等)。

【0039】

また、使用されるバインダとしては、紫外線照射により分解されやすいものが好ましい。一般にカルボニル基、ヒドロペルオキシド基等を含むもの或いは発生しやすいものが好ましい。好ましいバインダの例は後述する。

【0040】

上記紫外線照射に使用される紫外線ランプとしては、一般に水銀灯が使用される。気体或いは蒸気中で、2つの電極間に電流を流すと種々の波長の光の放射が起こる。この放射光の強度と波長は、気体の種類、圧力、電流量、管の直径等に依存する。気体或いは蒸気として水銀を用いたのが、水銀灯であり、高圧、中圧、低圧が知られている。バインダを高速分解するためには、高圧水銀灯が適当である。短波長紫外線を発生させるには、低圧水銀灯、Xeエキシマランプが好ましい。紫外線照射は、例えば高圧水銀灯を用いた場合、一般に1秒～60分間、好ましくは15秒～30分、特に好ましくは10～20分塗布膜上に行われる。照射距離は一般に1～100cm、好ましくは1～20cm、特に好ましくは1～10cmである。

【0041】

透明基板上に設けられた、金属酸化物微粒子とバインダから主として構成される導電性金属酸化物含有塗布膜上に、紫外線ランプで紫外線が照射されるが、上述したように、これらの塗布膜とランプとの間に前記の反応性ガスを介在させて紫外線照射することが、バインダの分解を促進する上で好ましい。バインダ (有機ポリマー等) の種類と、反応性ガス等の好ましい組み合わせとしては、バインダとしてポリエステル系樹脂、そしてオゾン、 Cl_2 、 CF_4 等の雰囲気が高圧水銀灯を用いて、バインダを分解させる方法を挙げることができる。

【0042】

本発明で使用することができる基板としては、透明な基板であればよく、一般にガラス板、通常珪酸塩ガラス、或いはプラスチック基板である。種々のプラスチック基板を、可視光線の透過性を確保できる限り使用することができる。基板の厚さは、0.1～10 mmが一般的であり、0.3～5 mmが好ましい。ガラス板は、化学的に、或いは熱的に強化させたものが好ましい。基板にガラス板を用いる場合は、良好な密着性を得るためにテトラアルコキシシラン及び／又はトリアルコキシシランの縮合物を使用しても良い。尚、後述する太陽電池の基板46は透明でなくても良い。

【0043】

上記プラスチック基板の材料としては、ガラス転移温度が50℃以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートが透明性、複屈折の点で優れており、好適に用いることができる。

【0044】

上記透明電極の材料としては、気相成膜法及び塗布法のいずれにおいても導電性金属酸化物が使用され、一般に、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 SnO_2 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 CdSnO_4 を挙げることができる。気相型透明電極付き基板として、 In_2O_3 や SnO_2 の導電性金属酸化物薄膜を形成したものや金属等の導電性材料からなる基板を用いても良い。

【0045】

塗布型透明電極膜の形成においては、導電性金属酸化物は微粒子の形で使用される。導電性金属酸化物微粒子の平均一次粒径が、 $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、特に $0.001 \sim 0.05 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0046】

上記バインダとしては、微粒子を分散させるのに使用することができるものであれば良く、一般に有機ポリマーが使用される。ポリマーの例としては、ポリアレングリコール（例、ポリエチレングリコール）、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、ポリブチラール、石油樹脂、ポリスチレン、繊維素系樹脂等を挙げることができる。

【0047】

アクリル樹脂としては、例えば、アルキルアクリレート（例、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート）及び／又はアルキルメタクリレート（例、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート）から得られる単独重合体又は共重合体を挙げることができる。またこれらのモノマーと、他の共重合可能なモノマーとの共重合体も挙げることができる。特に、耐久性、透明性の点からポリメチルメタクリレート（PMMA）が好ましい。

【0048】

バインダとして界面活性剤を用いることもできる。例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の非イオン界面活性剤、或いは陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤を挙げることができる。前記ポリマーと界面活性剤を組み合わせ使用することもできる。

【0049】

導電性金属酸化物微粒子がバインダに分散されてなる塗布液は、上記材料を用いてこれらを混合することにより得られる。必要により混練により微粒子を分散させる。塗布液中の微粒子の含有量は $20 \sim 60$ 質量%が好ましく、特に $20 \sim 50$ 質量%が好ましい。塗布液中のバインダの含有量は $1 \sim 20$ 質量%が好まし

く、特に5～10質量%が好ましい。溶剤としては、水、アセチルアセトン、アルコール、トルエン、メチルホルムアミド等を挙げることができる。更に必要により界面活性剤等の添加剤を加えることができる。

【0050】

塗布は、スプレー、バーコータ、ロールコータ等の公知の方法により行うことができる。乾燥は、一般に常温で行うことが好ましい。その後、上記のようにしてバインダが除去される。

【0051】

本発明の積層型透明電極は、空隙を確保し、大きな表面積を得るために、気相型透明電極膜の膜厚を0.1～100nmの範囲とすることが好ましく、特に1～10nmの範囲が好ましく、また塗布型透明電極膜の膜厚を、10～500nmの範囲にあることが好ましく、特に100～300nmの範囲が好ましい。

【0052】

図4は本発明の有機色素増感太陽電池の実施形態の一例を示す断面図である。

【0053】

図4において、透明基板41、その上に本発明の透明電極43が設けられ、透明電極上の金属酸化物半導体膜に分光増感色素を吸着させた色素吸着金属酸化物半導体膜45が形成され、その上方に透明電極と対向して対電極46が設置されており、そして側部が封止剤47により封止され、さらに金属酸化物半導体膜45と対電極46との間に電解質（溶液）48が封入されている。なお、本発明の金属酸化物半導体電極は、上記基板41、その上に透明電極43及び、透明電極上に分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜45から基本的に構成される。

【0054】

本発明の透明電極上には図4に示すように金属酸化物半導体膜が設けられる。

【0055】

本発明の金属酸化物半導体電極において、基板上の透明電極に設けられる金属酸化物半導体膜は、一般に大小様々な球状粒子が接合した形状を有し、表面に大きな凹凸と、内部に多数の空隙を有するものである。本発明の金属酸化物半導体

膜は、従来の酸化物半導体微粉末のスラリーを透明電極上に塗布し、乾燥させ、その後 5 0 0 ℃、1 時間程度で焼成させることにより形成しても良いが、熱付与を低減させる観点から気相成膜法で形成することが好ましい。

【 0 0 5 6 】

本発明の金属酸化物半導体膜は、前記の本発明の粗表面を有する透明電極上に設けられるので、極めて空隙率の大きい膜をとなり得る。本発明の金属酸化物半導体膜は一般に気相成膜法により形成され、且つその表面が粗く、空隙率が 2 5 % 以上であることが好ましい。さらに、空隙率は 3 0 % 以上、特に 3 5 % 以上であることが好ましい。このような形状により、有機色素の吸着量が多くな。空隙率の上限も有機色素の吸着量が多くなるのであれば 1 0 0 % 近くであっても良いが、膜としての形状を保持する観点から 9 5 % 程度が好ましい。

【 0 0 5 7 】

このように、本発明の金属酸化物半導体膜は、表面の表面積が大きく、且つ内部の空洞の表面積も大きく、このため有機色素が吸着する面積が大きい。さらには、このような構造（形状）のため、有機色素の表面及び内部への侵入が容易であり、短時間に色素吸着を完遂することができる。また、表面及び内部共に大きな表面積を有しているため、有機色素吸着量が増大しており、光のエネルギー変換効率が向上している。

【 0 0 5 8 】

上記金属酸化物半導体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化インジウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体の一種または二種以上を用いることができる。特に、安定性、安全性の点から酸化チタンが好ましい。酸化チタンとしてはアナターズ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの各種の酸化チタンあるいは水酸化チタン、含水酸化チタンが含まれる。本発明ではアナターズ型酸化チタンが好ましい。金属酸化物半導体の膜厚が、1 0 n m 以上であることが一般的であり、1 ～ 1 0 μ m が好ましい。

【 0 0 5 9 】

本発明の金属酸化物半導体膜は、上記材料に対応する金属及び／又は金属酸化物をターゲットとして用いて、気相成膜法、例えば、物理蒸着法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法またはプラズマCVD法前記のようにスパッタリング法により、上記のような条件で形成することができる。本発明の金属酸化物半導体膜を形成するための好ましい方法は、スパッタリング法を用い、前記のターゲット投入電力密度及び圧力の条件下に行うことであり、スパッタリング法としては、特に対向2極ターゲット方式スパッタリング法が好適であり、また反応性スパッタリング法も好ましい。

【0060】

本発明の対向2極ターゲット方式スパッタリング法は、反応性スパッタリング法、即ち酸素ガス等の反応性のガスを導入しながら金属又は金属酸化物をスパッタリングすることが好ましい。特にターゲットとして金属チタン、酸化チタン、とりわけ導電性酸化チタンを用いて、酸素ガスを供給しながらスパッタリングを行うことが好ましい。

【0061】

特に、本発明の金属酸化物半導体膜は、基本的には、高電力での短時間成膜、高ガス圧下での成膜が好ましく、さらにガス混合流量比の変化、アークイオンスパッタリングの使用等により、或いはこれらの方法を適宜組合せることにより行うことができる。上記本発明の金属酸化物半導体膜を形成するための好ましい方法は、スパッタリング法を用い、 1.3 W/cm^2 以上、さらに 2.6 W/cm^2 以上、特に 11 W/cm^2 以上のターゲット投入電力密度、及び 0.6 Pa 以上、さらに 2.0 Pa 以上、特に 2.6 Pa 以上の圧力の条件下に行うことであり、スパッタリング法としては、特に対向2極ターゲット方式スパッタリング法が好適であり、また反応性スパッタリング法も好ましい。このような、通常のスパッタリング条件より、過激な条件で行うことにより、半導体膜を急速に形成することができる。これにより本発明の特定の形状、構造を有する金属酸化物半導体膜を得ることができる。これにより有機色素の吸着量を大幅に増加させることが可能で、高いエネルギー変換効率を有し、高効率の太陽電池を得ることができる。

【0062】

或いは、本発明の透明電極の表面に、金属酸化物微粒子がバインダに分散されて成る塗布液を塗布し、乾燥して金属酸化物微粒子とバインダから主として構成される塗布膜を形成し、次いでこの塗布膜をプラズマ処理又は紫外線照射処理によりバインダを除去すると共に金属酸化物微粒子を結合させて金属酸化物半導体膜を形成しても良い。

【0063】

前記のようにして得られた基板上の酸化物半導体膜表面に、有機色素（分光増感色素）を単分子膜として吸着させる。

【0064】

分光増感色素は、可視光領域および／または赤外光領域に吸収を持つものであり、本発明では、種々の金属錯体や有機色素の一種または二種以上を用いることができる。分光増感色素の分子中にカルボキシル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシアルキル基の官能基を有するものが半導体への吸着が早いいため、本発明では好ましい。また、分光増感の効果や耐久性に優れているため、金属錯体が好ましい。金属錯体としては、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル、ヘミン、特開平1-220380号公報、特許出願公表平5-504023号公報に記載のルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛の錯体を用いることができる。有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサントゲン系色素、トリフェニルメタン色素を用いることができる。シアニン系色素としては、具体的には、NK1194、NK3422（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。メロシアニン系色素としては、具体的には、NK2426、NK2501（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。キサントゲン系色素としては、具体的には、ウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミンB、ジブロムフルオレセインが挙げられる。トリフェニルメタン色素としては、具体的には、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレットが挙げられる。

【0065】

有機色素（分光増感色素）を導電体膜に吸着させるこのためには、有機色素を有機溶媒に溶解させて形成した有機色素溶液中に、常温又は加熱下に酸化物半導体膜を基板とともに浸漬すればよい。前記の溶液の溶媒としては、使用する分光増感色素を溶解するものであればよく、具体的には、水、アルコール、トルエン、ジメチルホルムアミドを用いることができる。

【0066】

このようにして、本発明の有機色素増感型金属酸化物半導体電極（光電変換材料用半導体）を得る。

【0067】

このようにして得られた基板上に、透明電極及び有機色素吸着金属酸化物半導体が形成された有機色素増感型金属酸化物半導体電極を用いて、太陽電池を作製する。すなわち、透明電極（透明性導電膜）をコートしたガラス板又はプラスチック基板の基板上に光電変換材料である金属酸化物半導体膜を形成して電極とし、次に、対電極として別の透明性導電膜をコートしたガラス板などの基板を封止剤により接合させ、これらの電極間に電解質を封入して太陽電池とすることができる。

【0068】

本発明の半導体膜に吸着した分光増感色素に太陽光を照射すると、分光増感色素は可視領域の光を吸収して励起する。この励起によって発生する電子は半導体に移動し、次いで、透明導電性ガラス電極を通過して対電極に移動する。対電極に移動した電子は、電解質中の酸化還元系を還元する。一方、半導体に電子を移動させた分光増感色素は、酸化体の状態になっているが、この酸化体は電解質中の酸化還元系によって還元され、元の状態に戻る。このようにして、電子が流れ、本発明の光電変換材料用半導体を用いた太陽電池を構成することができる。

【0069】

上記電解質（レドックス電解質）としては、 I^-/I_3^- 系や、 Br^-/Br_3^- 系、キノン／ハイドロキノン系等が挙げられる。このようなレドックス電解質は、従来公知の方法によって得ることができ、例えば、 I^-/I_3^- 系の電解質は、ヨウ素のアンモニウム塩とヨウ素を混合することによって得ることができ

る。電解質は、液体電解質又はこれを高分子物質中に含有させた固体高分子電解質であることができる。液体電解質において、その溶媒としては、電気化学的に不活性なものが用いられ、例えば、アセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネート等が用いられる。対極としては、導電性を有するものであればよく、任意の導電性材料が用いられるが、 I_3^- イオン等の酸化型のレドックスイオンの還元反応を十分な速さで行わせる触媒能を持ったものの使用が好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したもの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン等が挙げられる。

【0070】

本発明の太陽電池は、前記酸化物半導体電極、電解質及び対極をケース内に収納して封止するが、それら全体を樹脂封止しても良い。この場合、その酸化物半導体電極には光があたる構造とする。このような構造の電池は、その酸化物半導体電極に太陽光又は太陽光と同等な可視光をあてると、酸化物半導体電極とその対極との間に電位差が生じ、両極間に電流が流れるようになる。

【0071】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明についてさらに詳述する。

【0072】

〔実施例1〕

(1) 透明電極の作製

積層型透明電極膜を下記のように作製した。

【0073】

1) $5 \times 5 \text{ cm}$ のポリカーボネート基板(厚さ: 2 mm)上に、ITO(インジウムスズ酸化物)の微粉末(平均粒径: 0.05 nm)を、ポリエチレングリコールを20質量%で含む水とアセチルアセトン(容量比: $20/1$)中に分散させ、30質量%のITO分散液を得た。

【0074】

上記分散液を、 $5 \times 5 \text{ cm}$ のポリカーボネート基板(厚さ: 2 mm)上に、バ

ーコータを用いて塗布し、120℃で30分間乾燥させ、厚さ300nmのITO塗布膜を形成した。

【0075】

ITO塗布膜付き基板を、図3に示すプラズマ発生装置のチャンバー内に塗布膜を上にして載置し、酸素ガスを5cc/分、アルゴンガスを5cc/分で供給した後、装置内の圧力を1ミリトール(0.13Pa)に設定し、導入マイクロ波2.45GHz、磁力875ガウス、供給電力3kW(電力密度19W/cm²)の条件で60分間プラズマ処理を行ってポリエチレングリコールを除去し、厚さ100nmの塗布型ITO膜を形成した。

【0076】

2) 得られた塗布型ITO膜上に、100mmφのITO(インジウムスズ酸化物)のセラミックターゲットを用い、アルゴンガスを10cc/分、酸素ガスを1.5cc/分で供給しながら、装置内の圧力を5ミリトール(mTorr)に設定し、供給電力500Wの条件で5分間スパッタリングを行い、厚さ100nmの気相型ITO膜を形成した。表面抵抗は10Ω/□であった。

【0077】

得られた透明電極の空隙率を測定した。

【0078】

空隙率の測定方法：

下記の重量をそれぞれ測定し、下記式より求めた(測定はJISZ8807に準じて行った)：

w1：水を十分に含ませた試料質量(g)

w2：試料の絶乾質量(g)

w3：試料の浮力(g)

空隙率 = (w1 - w2) / w3 × 100

上記測定により、上記透明電極の空隙率は38%であった。

【0079】

(2) 金属酸化物半導体膜の作製

対向ターゲット方式スパッタリング装置を用いて、上記のITO透明電極ガラ

ス板上に、直径 100 mm の金属チタンターゲットを 2 枚配置し、酸素ガスを 5 cc/分、アルゴンガスを 5 cc/分で供給した後、装置内の圧力を 5 ミリトル (0.7 Pa) に設定し、供給電力 3 kW (電力密度 19 W/cm²) の条件で 32 分間スパッタリングを行い、厚さ 300 nm の酸化チタン膜を形成した。

【0080】

得られた半導体膜の空隙率を (1) におけると同様にして測定した。

【0081】

上記半導体膜の空隙率は 42% であった。

【0082】

(3) 分光増感色素の吸着

シスージ (チオシアナト) - ビス (2, 2' - ビピリジル - 4 - ジカルボキシレート - 4' - テトラブチルアンモニウムカルボキシレート) ルテニウム (II) で表される分光増感色素をエタノール液に溶解した。この分光増感色素の濃度は 3×10^{-4} モル/l であった。次に、このエタノールの液体に、膜状の酸化チタンを形成した前記の基板を入れ、室温で 18 時間浸漬して、本発明の金属酸化物半導体電極を得た。この試料の分光増感色素の吸着量は、酸化チタン膜の比表面積 1 cm² あたり 10 μ g であった。

【0083】

(4) 太陽電池の作製

前記の金属酸化物半導体電極を一方の電極として備え、対電極として、フッ素をドーピングした酸化スズをコートし、さらにその上に白金を担持した透明導電性ガラス板を用いた。2 つの電極の間に電解質を入れ、この側面を樹脂で封入した後、リード線を取付けて、本発明の太陽電池を作製した。なお、電解質は、アセトニトリルの溶媒に、ヨウ化リチウム、1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムアイオダイド、ヨウ素及び t - ブチルピリジンを、それぞれの濃度が 0.1 モル/l、0.3 モル/l、0.05 モル/l、0.5 モル/l となるように溶解したものを用いた。得られた太陽電池に、ソーラーシュミレーターで 100 W/m² の強度の光を照射したところ、V_{oc} (開回路状態の電圧) は 0.58 V であり、J_{sc} (回路を短絡したとき流れる電流の密度) は 1.30 mA/cm² であった。

m^2 であり、FF（曲線因子）は0.53であり、 η （変換効率）は4.01%であった。これは太陽電池として有用であることがわかった。

【0084】

[実施例2]

透明電極の作製（1）を下記のように行った以外、実施例1と同様にして太陽電池を作製した。

（1）透明電極の作製

積層型透明電極膜を下記のように作製した。

【0085】

1) $5 \times 5 \text{ cm}$ のポリカーボネート基板（厚さ： 2 mm ）上に、 $100 \text{ mm} \phi$ のITO（インジウムスズ酸化物）のセラミックターゲットを用い、アルゴンガスを 10 cc/分 、酸素ガスを 1.5 cc/分 で供給しながら、装置内の圧力を5ミリトル（ mTorr ）に設定し、供給電力 500 W の条件で5分間スパッタリングを行い、厚さ 100 nm の気相型ITO膜を形成した。

【0086】

2) ITO（インジウムスズ酸化物）の微粉末（平均粒径： 0.05 nm ）を、ポリエチレングリコールを20質量%で含む水とアセチルアセトン（容量比： $20/1$ ）中に分散させ、30質量%のITO分散液を得た。

【0087】

得られた前記気相型ITO膜上に、上記分散液を、バーコータを用いて塗布し、 120°C で30分間乾燥させ、厚さ 300 nm のITO塗布膜を形成した。

【0088】

ITO塗布膜を有する基板を、高圧水銀灯を備えた紫外線照射装置内に塗布膜を上にして載置し、酸素ガスを 5 cc/分 、アルゴンガスを 5 cc/分 で供給した後、高圧水銀灯から塗布膜上に紫外線を照射し（照射距離 2 cm 、照射時間20分）、厚さ 300 nm の塗布型ITO膜を形成した。表面抵抗は $10 \Omega/\square$ であった。

【0089】

得られた透明電極の空隙率を測定した。

【0090】

空隙率の測定方法：

下記の重量をそれぞれ測定し、下記式より求めた（測定は J I S Z 8807 に準じて行った）：

w 1：水を十分に含ませた試料質量（g）

w 2：試料の絶乾質量（g）

w 3：試料の浮力（g）

空隙率 = $(w 1 - w 2) / w 3 \times 100$

上記測定により、上記透明電極の空隙率は 38% であった。

【0091】

その後は実施例 1 と同様に処理した。

【0092】

実施例 1 と同じ測定により得られた、上記半導体膜の空隙率は 42% であった。

【0093】

得られた太陽電池に、ソーラーシミュレーターで 100 W/m^2 の強度の光を照射したところ、 V_{oc} （開回路状態の電圧）は 0.59 V であり、 J_{sc} （回路を短絡したとき流れる電流の密度）は 1.31 mA/cm^2 であり、 FF （曲線因子）は 0.53 であり、 η （変換効率）は 4.12% であり、太陽電池として有用であることがわかった。

【0094】

[比較例 1]

透明電極の作製と金属酸化物半導体膜の作製を下記のように行った以外、実施例 1 と同様にして太陽電池を作製した。

(1) 透明電極の作製

スパッタリング装置を用いて、透明電極膜を作製した。

【0095】

$5 \times 5 \text{ cm}$ のガラス基板（厚さ： 2 mm ）上に、 $100 \text{ mm} \phi$ の ITO（インジウムスズ酸化物）のセラミックターゲットを用い、アルゴンガスを 10 cc

／分、酸素ガスを 1.5 cc／分で供給しながら、装置内の圧力を 5 ミリトール (mTorr) に設定し、供給電力 500 W の条件で 5 分間スパッタリングを行い、厚さ 300 nm の ITO 膜を形成した。表面抵抗は $10 \Omega/\square$ であった。

【0096】

(2) 金属酸化物半導体膜の作製

酸化チタン粉末 (P-25、日本アエロジル (株) 製) 6 g を、脱イオン水 8 ml、アセチルアセトン 0.2 ml 及び界面活性剤 0.2 ml を、均一に分散し、ITO 透明電極上に塗布し、500℃で 1 時間焼成し、10 μ m の厚さの半導体電極を得た。

【0097】

この半導体の分光増感色素の吸着量は、酸化チタンの比表面積 1 cm^2 当たり 10 μ g であった。

【0098】

実施例 1 と同じ測定により得られた、上記半導体膜の空隙率は 38% であった。

【0099】

得られた太陽電池に、ソーラーシュミレーターで 100 W/m^2 の強度の光を照射したところ、 V_{oc} (開回路状態の電圧) は 0.62 V であり、 J_{sc} (回路を短絡したとき流れる電流の密度) は 1.00 mA/cm^2 であり、FF (曲線因子) は 0.56 であり、 η (変換効率) は 3.50% であった。これは前記実施例の太陽電池に比較して、変換効率が低く、太陽電池として有用であるとは言えない。これは高温長時間焼成により透明電極が劣化したためと考えられる。

【0100】

【発明の効果】

以上から明らかなように、本発明の方法で形成された透明電極は、比較的低温で得ることができ、且つ抵抗値が低く、無数の空隙を有するため大きな表面積を有している。従って、このような透明電極を用いた金属酸化物半導体電極も表面積が大きく、これから得られる有機色素増感型金属酸化物半導体電極を有する太陽電池は、低温で簡易に得られ、且つ色素吸着量が大幅に増大したものであり

、従って光のエネルギー変換効率が高く、太陽電池としての十分な性能を備えたものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の透明電極の形成方法の一例を説明するための概略図である

【図 2】

本発明の透明電極の形成方法の別の一例を説明するための概略図である

【図 3】

本発明で透明電極膜の形成方法で好適に用いられるプラズマ発生装置の一例を示す断面図である。

【図 4】

本発明の太陽電池の実施形態の一例を示す断面図である。

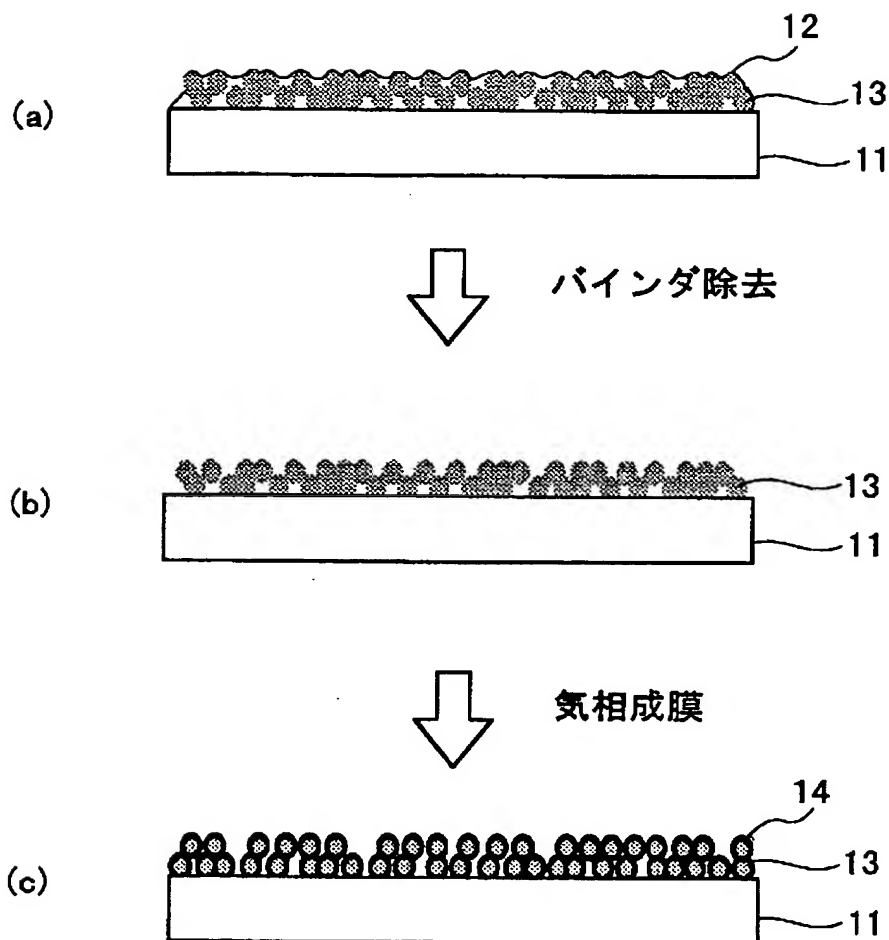
【符号の説明】

- 1 1、2 1、4 1 透明基板
- 1 2、2 2 バインダ
- 1 3、2 3 導電性金属酸化物微粒子
- 1 4、2 4 気相型透明電極膜
- 4 2 透明電極
- 4 5 分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜
- 4 6 対電極
- 4 7 封止剤
- 4 8 電解質

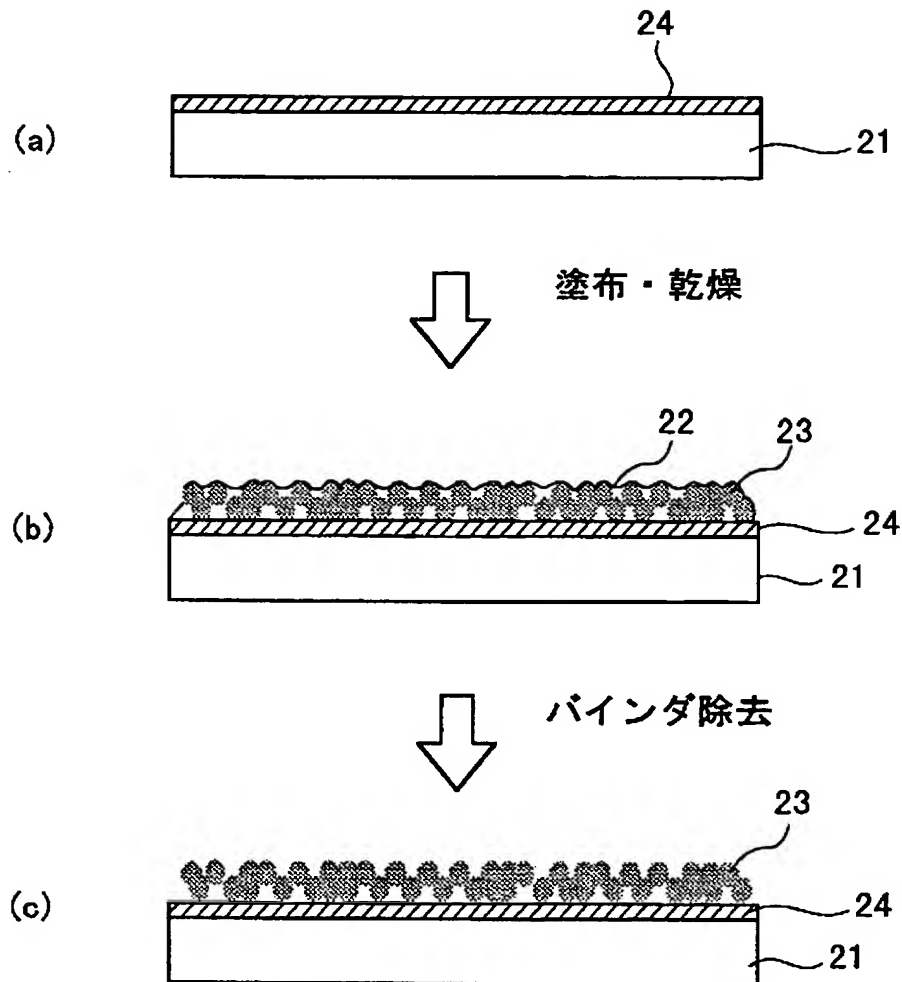
【書類名】

図面

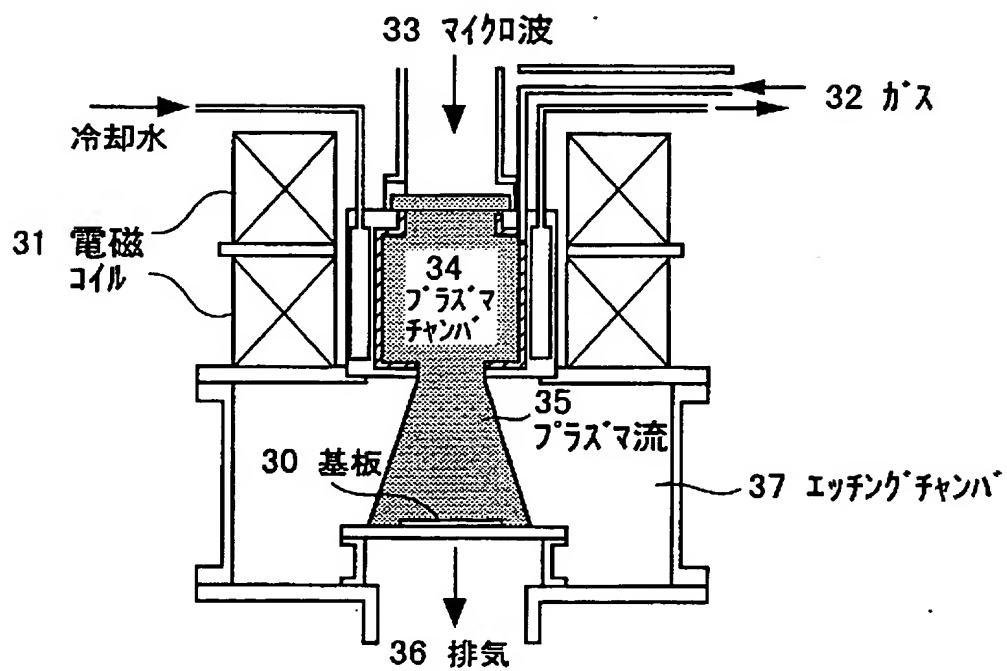
【図 1】



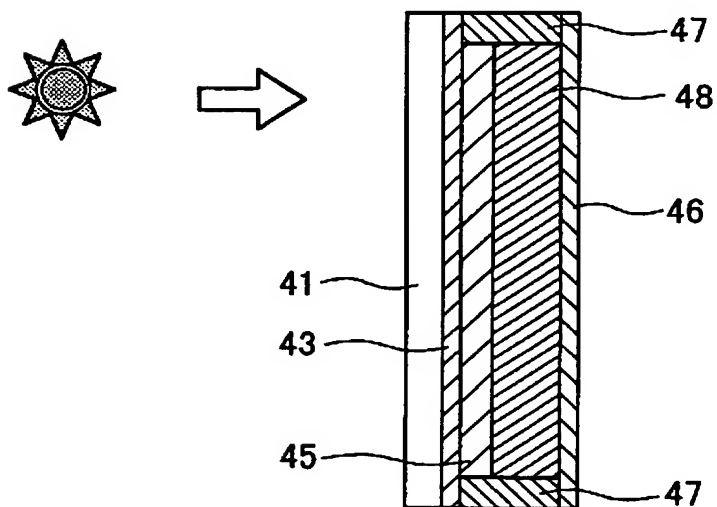
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 抵抗値が低く且つ大きな表面積を有する透明電極の形成方法を提供すること。

【解決手段】 基板の表面に、導電性金属酸化物微粒子がバインダに分散されてなる塗布液を塗布し、バインダを除去することにより塗布型透明電極膜を形成し、次いで該第 1 の透明電極膜の上に気相成膜法により気相型透明電極膜を形成する透明電極の形成方法；及び基板の表面に気相成膜法により気相型透明電極膜を形成し、次いで該気相型透明電極膜上に、導電性金属酸化物微粒子がバインダに分散されてなる塗布液を塗布し、バインダを除去して透明電極膜を形成する透明電極の形成方法；これを用いて得られる透明電極、有機色素増感型金属酸化物半導体電極及び太陽電池。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 7 3 4 0
受付番号	5 0 2 0 1 6 4 8 5 4 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 14 年 10 月 31 日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 1 7 3 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社ブリヂストン